

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003782
 (43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl. H05B 33/14
 C09K 11/06
 H05B 33/22

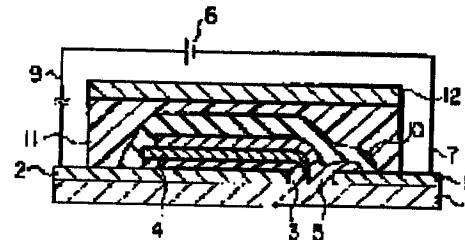
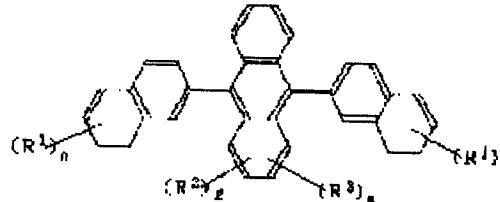
(21)Application number : 09-155211 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
 (22)Date of filing : 12.06.1997 (72)Inventor : ITO YUICHI
 SAKAKI YUICHI

(54) EL ELEMENT OF ORGANIC THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL element of an organic thin film, which has high heat resistance and in which electric short circuit is not likely to occur.

SOLUTION: An EL element of an organic thin film is equipped with a substrate 1, a pair of confronting electrodes 2, 5 placed on the substrate 1, an organic luminescent layer 4 provided between the pair electrodes 2, 5 and a hole injection transporting layer 3 provided between one of the pair electrodes 2, 5 and the organic luminescent layer 4, and either one of the organic luminescent layer 4 or the hole injection transporting layer 3 contains a compound shown in the formula. (In the formula, R1 indicates a carbon ring condensed to a hydrogen atom, an alkyl group, alkoxy group, cyano group, trifluoromethyl group and naphthyl group, and also indicates a substituent on a naphthyl group selected from among a group of the third class amine. R2 and R3 indicate a substituent on an anthracene ring selected from a group of a hydrogen atom, an alkyl group and an alkoxy group, and l, m, and n indicate a substitute number of 1 or 2).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3588978

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-3782

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)Int.Cl.⁶
H 05 B 33/14
C 09 K 11/06
H 05 B 33/22

識別記号

F I
H 05 B 33/14
C 09 K 11/06
H 05 B 33/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全15頁)

(21)出願番号 特願平9-155211

(22)出願日 平成9年(1997)6月12日

(71)出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号
(72)発明者 伊藤 祐一
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内
(72)発明者 横 祐一
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54)【発明の名称】 有機薄膜EL素子

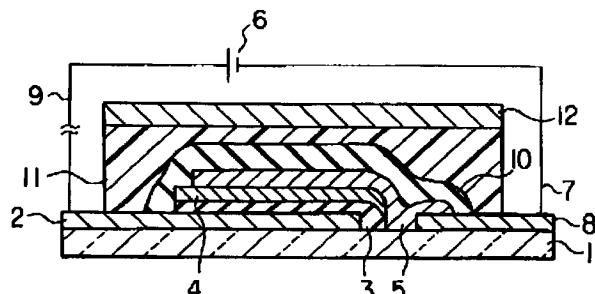
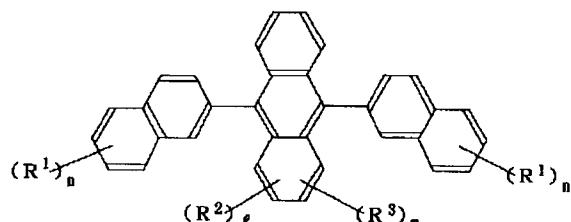
(57)【要約】

【課題】耐熱性が高く、電気的短絡が生じにくい有機薄膜EL素子を提供すること。

【解決手段】本発明の有機薄膜EL素子は、基板1と、前記基板1上に配置され対向する電極対2、5と、前記電極対2、5間に設けられた有機発光層4と、前記電極対2、5の一方と前記有機発光層4との間に設けられた正孔注入輸送層3と、を具備し、前記有機発光層4及び正孔注入輸送層3の少なくとも一方が、下記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする。

【化1】

一般式(1)



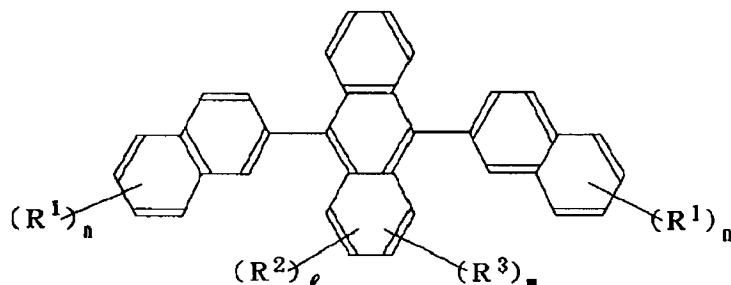
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、
前記基板上に配置され対向する電極対と、
前記電極対間に設けられた有機発光層と、
前記電極対の一方と前記有機発光層との間に設けられた

正孔注入輸送層と、を具備し、
前記有機発光層及び正孔注入輸送層の少なくとも一方
が、下記一般式(1)に示す化合物を含有することを特
徴とする有機薄膜EL素子。

【化1】

一般式(1)



(式中、R¹は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ナフチル基に縮合する炭素環、及び第3級アミンからなる群から選ばれるナフチル基上の置換基を示し、R²及びR³は、水素原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれるアントラセン環上の置換基を示し、1、m、及びnは、1または2の置換数を示す。)

【請求項2】 前記電極対の他方と前記有機発光層との間に設けられた電子注入輸送層を具備することを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】 前記有機発光層が、前記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機薄膜EL素子。

【請求項4】 前記正孔輸送層が、前記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、EL素子に係り、より詳細には、有機薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機薄膜エレクトロルミネッセンス(以下、ELといふ)素子は、イーストマン・コダック社のC. W. Tangらにより開発され、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、特開平6-172751号公報、特開平6-198378号公報、アプライド・フィ

ジックス・レター第51巻第12号第913頁(1987年)、及びジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁(1989年)等で開示されている。

【0003】 これら文献によると、有機薄膜EL素子は、一般的には、基板上に、陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層、及び陰極が順次積層された構成であり、以下のようにして形成される。

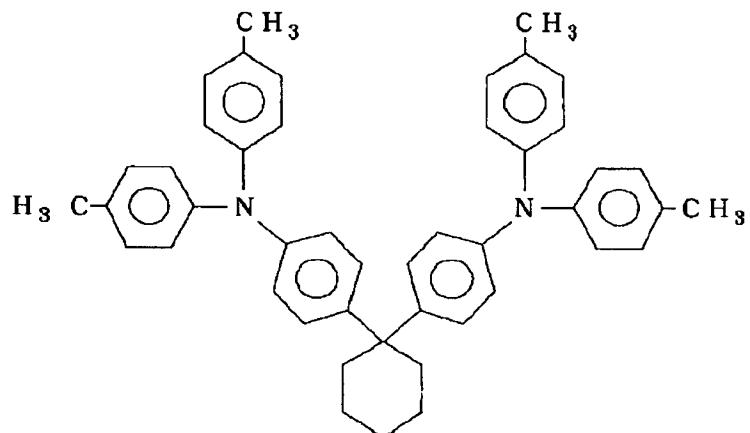
【0004】 まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板上に、蒸着法またはスパッタリング法等により、インジウムとスズの複合酸化物(以下、ITOといふ)からなる透明導電性被膜を、陽極として形成する。

【0005】 次に、この陽極上に、銅フタロシアニン(以下CuPcといふ)、下記化学式(1)に示す1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン[融点181.4～182.4℃、ガラス転移温度(T_g)84℃]、下記化学式(2)に示すN,N',N'-テトラ-p-トリル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン[融点120℃]、または、下記化学式(3)に示す4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル[融点277℃、T_g96℃]等のテトラアリールジアミンを、有機正孔注入輸送層として、蒸着法により、100nm程度以下の厚さで、単層または積層して形成する。

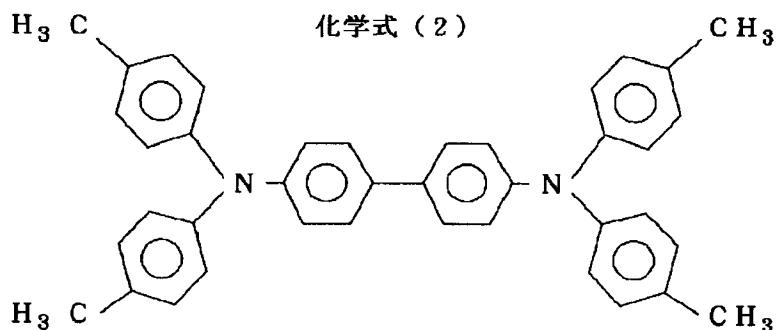
【0006】

【化2】

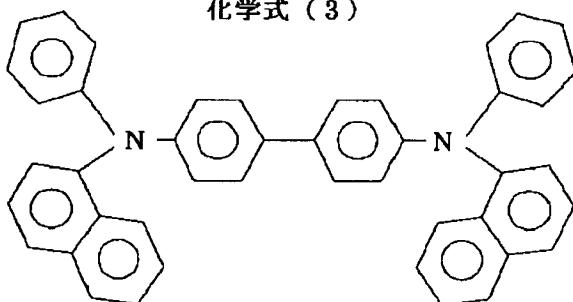
化学式(1)



化学式(2)



化学式(3)



【0007】さらに、この正孔注入輸送層上に、有機蛍光体を100nm程度以下の厚さで蒸着して有機発光層を形成し、この有機発光層上に、陰極として、Mg:Ag、Ag:Eu、Mg:Cu、Mg:In、及びMg:Sn等の合金からなる導電性被膜を、共蒸着法を用いて200nm程度の厚さで形成することにより、有機薄膜EL素子が形成される。

【0008】なお、この有機発光層と陰極との間には、陰極からの電子注入効率を高め低電圧駆動するために、必要に応じて、トリス(8-キノリノール)アルミニウム及び10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンベリリウム錯体等からなる電子注入輸送層が形成される。

【0009】以上のように構成される有機薄膜EL素子

においては、通常、20~30V以下の直流低電圧を印加することにより、発光層に正孔と電子とが注入され、それらが再結合することにより発光が生じる。また、陰極にMg:Ag合金を用いた素子では、1000cd/m²以上の輝度が得られている。

【0010】このように、有機薄膜EL素子では、比較的高い輝度が得られている。しかしながら、従来の有機薄膜EL素子は、十分な耐久性が得られていない。例えば、上記化学式1~3に示した化合物を正孔輸送材料として用いた場合、非晶質状態で平滑な蒸着膜を形成することが可能であり、最低空分子軌道(LUMO)のエネルギーレベルが、発光層中の励起電子を閉じ込めるのに十分に高く、可視光領域での吸収も生じない。

【0011】しかしながら、これら正孔輸送材料は、 T_g が 100°C 以下であるため、素子作製プロセスや素子駆動時の発熱、または夏場の自動車内等のような高温条件下に晒されることにより、発光層と正孔注入輸送層との溶融・混合や、正孔注入輸送層の結晶化による電気的短絡が生じる可能性がある。

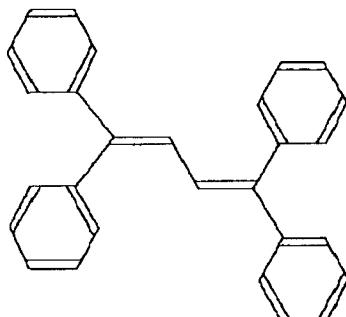
【0012】また、CuPc を正孔輸送材料として用いた場合、CuPc 膜のイオン化エネルギーが約 5.2 eV と小さいため、高い正孔注入効率を得ることができ。しかしながら、CuPc は、可視光線波長領域の吸収が大きいため、光の取り出し効率が低い。また、CuPc は、結晶性が高いため、凸凹な膜になり易く、電気的短絡が生じ易い。さらに、最低空分子軌道 (LUMO) のエネルギーレベルが低いため、発光層中の励起電子の閉じ込め能力が低いという問題を有している。

【0013】以上、正孔注入輸送層に基づく問題について説明したが、このような問題は、有機発光層においても生ずることがある。有機発光層を構成する発光材料、例えば、青色発光材料としては、下記化学式 (4) に示すテトラフェニルブタジエン、下記化学式 (5) に示すビス (2-メチル-8-キノリラート) アルミニウム (III) - ムーオキソービス (2-メチル-8-キノリラート) アルミニウム (III) にペリレンをドープした混合物、及び、下記化学式 (6) に示すビス (2-メチル-8-キノリラート) (パラ-フェニルフェノラート) アルミニウム (III) にペリレンをドープした混合物等が知られている。

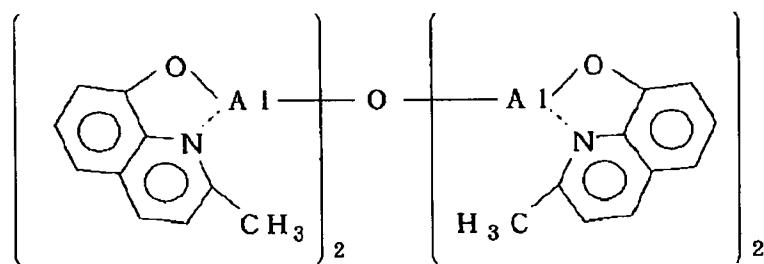
【0014】

【化3】

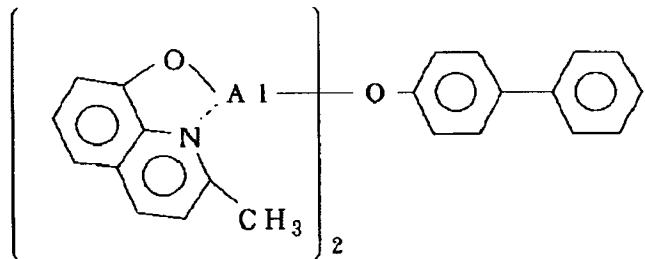
化学式(4)



化学式(5)



化学式(6)



【0015】これらの発光材料は、一般的に用いられている青色発光材料であるが、いずれもT_gが低い。そのため、これら発光材料は、結晶化が生じ易く、特に、上記化学式(4)に示すテトラフェニルブタジエンは、室温でも容易に結晶化してしまう。また、上記化学式(6)に示す化合物は、高純度な合成が困難であり、上記化学式(5)、(6)に示す化合物を用いて有機発光層を形成する場合、ペリレンの濃度を精密にコントロールしてドーピングさせなければ、色純度の良い青色発光が得られない。すなわち、ドーピング濃度を精密に制御することが困難となり、高い再現性を得ることができない。このように、従来の有機薄膜EL素子は、耐熱性が低く、電気的短絡が生じ易い等の問題を有している。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性が高く、電気的短絡が生じにくい有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

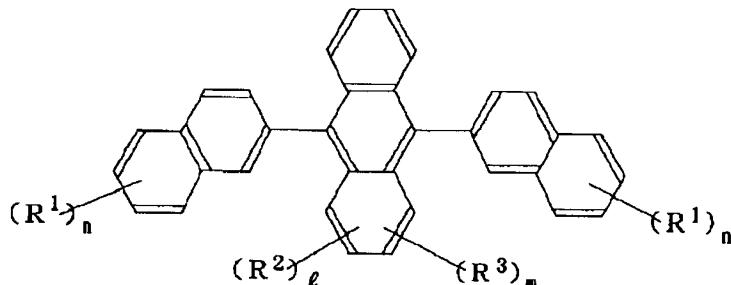
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板と、前記基板上に配置され対向する電極対と、前記電極対間に設けられた有機発光層と、前記電極対の一方と前記有機発光層との間に設けられた正孔注入輸送層と、を具備し、前記有機発光層及び正孔注入輸送層の少なくとも一方が、下記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子を提供する。

【0018】

【化4】

一般式(1)



【0019】(式中、R¹は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ナフチル基に縮合する炭素環、及び第3級アミンからなる群から選ばれるナフチル基上の置換基を示し、R²及びR³は、水素原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれるアントラセン環上の置換基を示し、l、m、及びnは、1または2の置換数を示す。)

本発明は、上記有機薄膜EL素子において、前記電極の他方と前記有機発光層との間に設けられた電子注入輸送層を具備することを特徴とする。

【0020】本発明は、上記有機薄膜EL素子において、前記有機発光層が、前記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする。本発明は、上記有機薄膜EL素子において、前記正孔輸送層が、前記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機薄膜EL素子について、図面を参照しながら説明する。図1に、本発明の一態様に係る有機薄膜EL素子の一断面図を示す。図1で、基板1上には、陽極として電極2が形成され、電極2上には、正孔注入輸送層3、有機発光層4、及び陰極として電極5が順次積層されて有機薄膜EL素子が構成されている。基板1上には、電源6の陰極に配線7を介して電気的に接続された導電部8が形成されており、導電部8は、電極5に電気的に接続されている。また、電源6の陽極は、配線9を介して電極2に電気的に接続されている。

【0022】さらに、この有機薄膜EL素子の電極5上には、封止層10が形成され、この封止層10上に接着性材料11で封止板12を接着することにより、有機薄膜EL素子が封止されている。

【0023】図1では、正孔注入輸送層が1層のみ形成されているが、正孔注入輸送層を複数積層してもよい。図2に、本発明の他の態様に係る有機薄膜EL素子の一断面図を示す。

【0024】図2に示す有機薄膜EL素子では、図1に示す有機薄膜EL素子の正孔注入輸送層3の代わりに、電極2上に、第1の正孔注入輸送層13、第2の正孔注入輸送層14、及び第3の正孔注入輸送層15が順次積

層されている。

【0025】本発明の有機薄膜EL素子は、電子注入輸送層が設けられていてもよい。図3に、本発明のさらに他の態様に係る有機薄膜EL素子の一断面図を示す。図3に示す有機薄膜EL素子は、図2に示す素子の有機発光層4と電極5との間に、電子注入輸送層16が形成された構造を有している。

【0026】これら図1～図3に示す有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層及び有機発光層の少なくとも一方に、上記一般式(1)に示す化合物を含有している。以下に、上記一般式(1)に示す化合物について説明する。

【0027】上記一般式(1)に示す化合物において、R¹は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ナフチル基に縮合する炭素環、及び第3級アミンからなる群から選ばれる置換基を示しており、R²及びR³は、水素原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を示している。

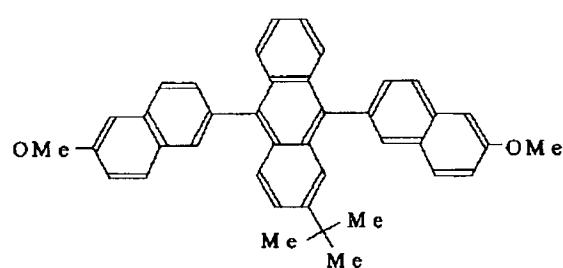
【0028】R¹、R²、及びR³に用いられるアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、及びターシャリーブチル基等を挙げることができ、アルコキシ基としては、メトキシ基等を挙げることができる。

【0029】R¹に用いられるナフチル基に縮合する炭素環として、フェナントレン環を挙げることができる。また、R¹に用いられる第3級アミンとしては、ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基等を挙げることができる。また、上記一般式(1)に示す化合物として、下記化学式(7)～(12)に示す化合物を挙げることができる。

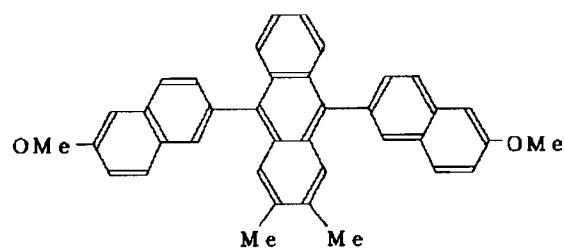
【0030】

【化5】

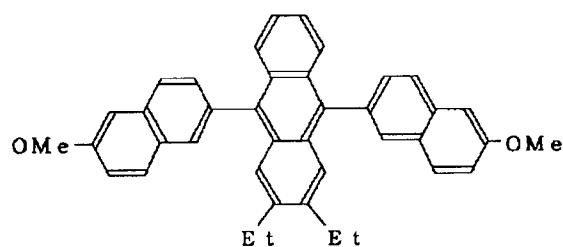
化学式(7)

【0031】
【化6】

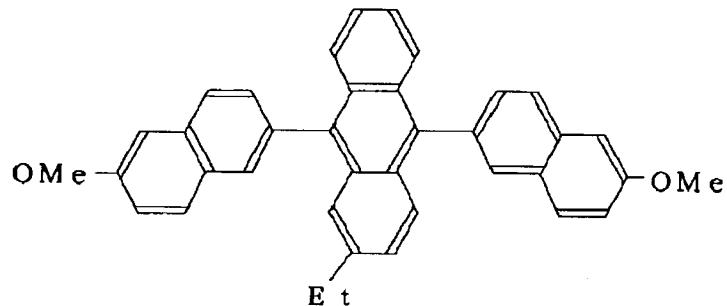
化学式(8)



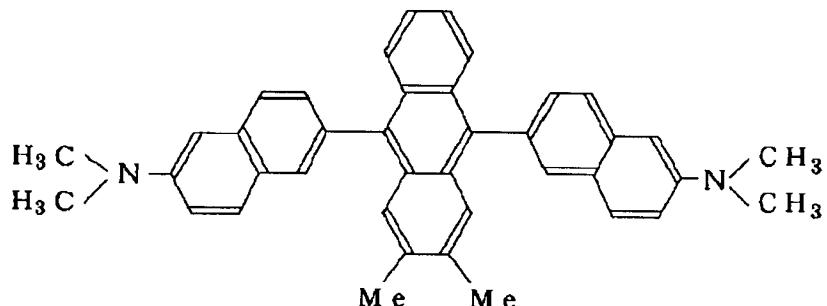
化学式(9)



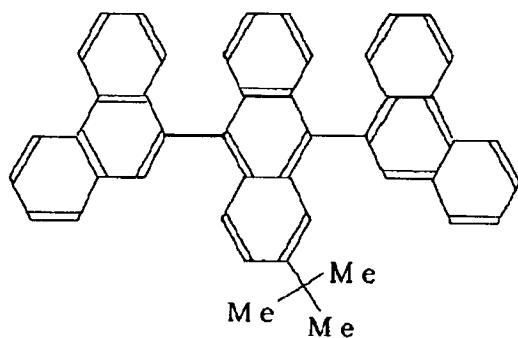
化学式(10)



化学式(11)



化学式(12)



【0032】上記化学式(7)に示す化合物は、融点が289.5°C、T_gが125°Cであり(DSC、20°C/m in)、上記化学式(8)～(11)に示す化合物も、ほぼ同様の融点及びT_gを有している。なお、上記化学式(12)に示す化合物については、融点446°C、T_g190°Cであった。このように、これら一般式(1)に示す化合物は、融点及びT_gが高いため、素子の作製時の熱や駆動時に生じる熱に晒されても、隣接する有機薄膜層との混合や、結晶化は生じない。すなわち、良好な耐熱性を有する有機薄膜を形成することができるのである。

【0033】また、上記一般式(1)に示す化合物で薄膜を形成した場合、透明な膜が形成される。したがつ

て、この化合物を用いて形成される薄膜は、可視光の吸収が非常に少なく、発光素子の材料として適している。

【0034】上記一般式(1)に示す化合物は、アントラセン環に2つのナフタレン環誘導体がβ位で結合した、またはフェナントレン環が9位で結合した分子構造を有している。そのため、分子形状が立体的に嵩高くなっている。したがって、この化合物を用いて成膜した場合、アモルファスへの制御が容易であり、かつ、形成された膜は結晶化が生じ難い。

【0035】さらに、上記一般式(1)に示す化合物は、アントラセン環に置換基R²、R³が結合している。そのため、分子を分子平面に垂直な方向に積層した場合、これら置換基R²及びR³が立体障害となる。し

たがって、結晶化がさらに生じにくくなり、平滑なアモルファス膜の形成がさらに容易になる。

【0036】また、一般式(1)に示す化合物で薄膜を形成した場合、透明な膜が形成される。このような透明な薄膜は、可視光の吸収が非常に少なく、有機薄膜EL素子の材料として適している。

【0037】したがって、上記一般式(1)に示す化合物を用いることにより、耐熱性が高く結晶化が生じにくい、すなわち、電気的短絡が生じにくい、有機薄膜EL素子に用いられる有機薄膜を作製することが可能となるのである。

【0038】この有機薄膜としては、上述のように、正孔注入層及び有機発光層を挙げることができる。上記一般式(1)に示す化合物では、アントラセン環は2つのナフチル基で置換されているため、例えば、フェニル基で置換した場合等に比べて、分子のイオン化エネルギーが小さくなり、高い正孔輸送能力を得ることができ

る。

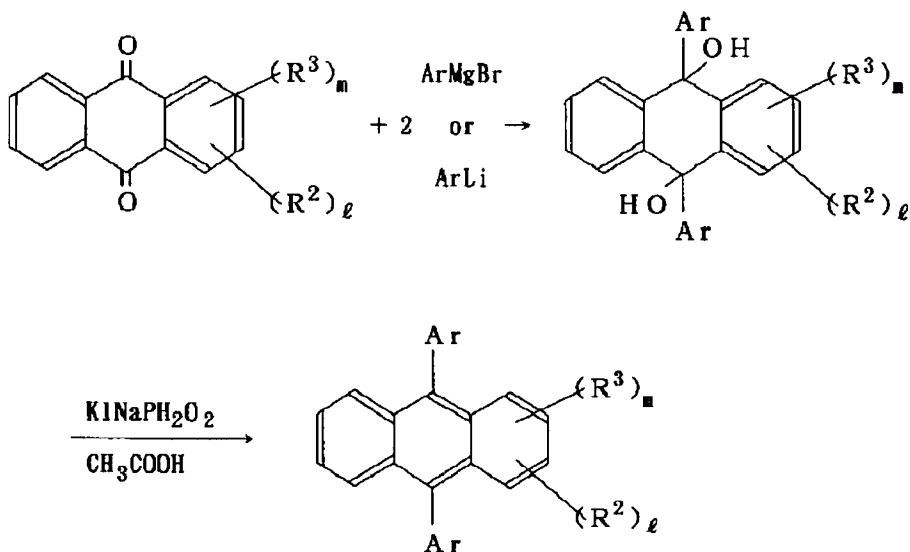
【0039】したがって、上記一般式(1)に示す化合物を正孔輸送層に用いた場合、高い正孔輸送能力を有し、耐熱性が高く、電気的短絡が生じにくい有機薄膜EL素子を得ることができるのである。

【0040】また、上記一般式(1)に示す化合物は、いずれもピーク波長が440 nm～480 nm程度の青色発光を生ずる青色発光有機蛍光体として用いることができる。したがって、上記一般式(1)に示す化合物を用いて有機発光層を形成することにより、耐熱性が高く、電気的短絡が生じにくく色純度の良好な青色発光の有機薄膜EL素子を形成することが可能となるのである。なお、上記一般式(1)に示す化合物は、下記化学反応式(1)に示すようにして合成することができる。

【0041】

【化7】

化学反応式(1)



【0042】[式中、1、m、R² 及び R³ は、上記一般式(1)の1、m、R² 及び R³ と同様であり、Ar は、一般式(1)中のナフタレン環誘導体の芳香族環基を示している。]

また、これら化合物からなる有機薄膜は、真空蒸着法、スピンドロート法、ディップコート法、及びロールコート法等の方法を用いて形成することができる。

【0043】以下、本発明の有機薄膜EL素子について、より詳細に説明する。本発明の有機薄膜EL素子で用いられる基板としては、金属基板、半導体基板、及び絶縁性基板を挙げることができる。

【0044】この金属基板を構成する材料としては、金、プラチナ、パラジウム及びニッケル等の仕事関数が4.6 eV以上の金属や、これら金属が放熱性の良い銅やアルミニウムの金属基板上に成膜された基板を挙げる

ことができ、基板を陰極とする場合には、アルミニウム基板や銅基板上に仕事関数が2.5～4 eVのマグネシウム合金やアルミニウム合金を成膜した基板を挙げることができる。基板を金属基板で構成する場合、この金属基板上に電極を形成する必要はない。

【0045】半導体基板を構成する材料としては、シリコン、ガリウムリン、アモルファス炭化シリコン、及び酸化銅等の半導体を挙げることができる。半導体基板を構成する半導体の仕事関数は、4.6 eV以上であることが好ましい。仕事関数が4.6 eV以上の場合、通常、イオン化エネルギーが5.0～6.0 eVである有機正孔注入層に対して正孔注入障壁が小さくなり、低い電圧で正孔注入が正孔の注入が可能となる。

【0046】絶縁性基板としては、酸化膜付きシリコン基板や窒化膜付きシリコン基板等の不透明絶縁性基板、

及びガラスやポリエーテルスルホン等のプラスチックフィルム等の透明絶縁性基板を挙げることができる。

【0047】この絶縁性基板上に陽極として形成される電極としては、不透明電極、半透明電極、及び透明電極を挙げることができる。不透明電極を構成する材料としては、上述の金属基板や半導体基板を構成する材料を挙げることができ、基板側から光を出す場合は、陽極をメッシュ状またはストライプ状に形成し、光が陽極間から出るようになる。

【0048】また、半透明電極としては、金やプラチナを薄く蒸着することにより形成される導電膜、及びポリアニリン、ポリピロール及びポリチオフェン等の高分子からなる導電膜等を挙げることができ、透明電極としては、ITO(仕事関数4.6~4.8eV)や酸化亜鉛アルミニウムの非晶質または微結晶の透明導電膜を挙げができる。

【0049】基板として透明絶縁性基板を用い、陽極を透明電極または半透明電極とした場合、この基板側から表示を行うことができる。この場合、透明絶縁性基板の少なくとも一方の主面に、コントラストや耐性向上のために、着色してもよく、円偏光フィルタ、多層膜反射防止フィルタ、紫外線吸収フィルタ、RGBカラーフィルタ、蛍光波長変換フィルタ、及びシリカコーティング等を設けてもよい。

【0050】また、この基板側から表示を行う場合、透明絶縁性基板上に形成する電極は、表面抵抗が1~50Ω/□で、可視光線透過率が80%以上の透明電極であることが好ましい。

【0051】低抵抗化のために、銀、銅、及び銀と銅との合金からなる10nm程度の厚さの層を、ITO、インジウム亜鉛複合酸化物、酸化チタン、酸化錫等からなる非晶質または微結晶の透明導電膜で挟んだ構造の膜を、透明電極として用いてもよい。これらの透明電極は、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法により、上記基板上に形成される。

【0052】なお、上述の透明電極を用いた有機薄膜EL素子を、単純マトリクス駆動ディスプレイとして用いる場合、透明電極のラインに接して、Cu、Al等の低抵抗率金属からなる金属バスラインを設け、より低抵抗化する必要がある。

【0053】本発明の有機薄膜EL素子において、正孔注入輸送層に用いられる材料としては、上記一般式(1)に示す化合物、上記化学式(1)~(3)に示す正孔輸送材料、CuPc、塩素化銅フタロシアニン、テトラ(テープチル)銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン類及び無金属フタロシアニン類、キナクリドン等の低分子正孔注入輸送材料、ポリ(パラーフェニレンビニレン)及びポリアニリン等の高分子正孔輸送材料、及び、その他既存の正孔注入輸送材料を挙げができる。

【0054】本発明の正孔注入輸送層は、上述のように、正孔注入輸送材料からなる複数の膜が積層された積層構造であってもよい。例えば、正孔注入輸送層を、各層間の密着性の向上、素子の劣化防止、及び色調の調整の目的で3層構造とし、陽極側から順に、第1の正孔注入輸送層、第2の正孔注入輸送層、第3の正孔注入輸送層とした場合、これら正孔注入輸送層、有機発光層、及び陽極の仕事関数またはイオン化エネルギーの値を、陽極<第1の正孔注入輸送層<第2の正孔注入輸送層<第3の正孔注入輸送層<有機発光層の順に制御することが好ましい。

【0055】このように積層すると、陽極と有機発光層間の仕事関数の値の段差が小さくなり、有機発光層への正孔注入効率が向上し、低電圧でEL発光を得ることができる。

【0056】正孔注入輸送層の積層数に特に制限はなく、種類の異なる正孔注入輸送材料同士を混合、または積層して用いることもできる。この正孔注入輸送層は、真空蒸着法等により形成することができる。また、正孔注入輸送材料をトルエンやクロロホルム等の有機溶媒に溶かし、スピンドルコート法、ディップコート法、及びロールコート法等の方法により、基板上に塗布・成膜することができる。

【0057】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層とは、素子への電圧の印加時に、可視光領域で強い蛍光を発する任意の有機蛍光体を1種以上含む層である。この有機蛍光体が、固体状態で強い蛍光を有し、平滑な膜の形成が可能であれば、有機蛍光体のみで有機発光層を構成することができる。

【0058】しかしながら、固体状態で蛍光が消光したり、平滑な膜の形成が困難な場合は、有機蛍光体を、正孔注入輸送材料、電子注入輸送材料、または所定の樹脂バインダと混合した混合物で有機発光層を構成することができる。

【0059】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層に用いられる有機蛍光体としては、上記一般式(1)に示す化合物、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、ルブレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノラートリチウム、Alq、トリス(5,7-ジクロロ,8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛錯体、トリス(5-フルオロ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)(4-シアノフェニルフェノラート)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラ

ート) (4-シアノフェニルフェノラート) アルミニウム錯体、トリス(8-キノリノラート) スカンジウム錯体、ビス[8-(パラ-トルソ)アミノキノリン]亜鉛錯体及びカドミウム錯体、1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2, 5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン、特開平4-31488号公報に記載された蛍光体、米国特許第5, 141, 671号公報に記載された蛍光体、米国特許第4, 769, 292号公報に記載された蛍光体、N, N'-ジアリール置換ピロピロール化合物等を挙げることができる。

【0060】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層は、種類の異なる有機蛍光体を混合して構成することができる。上記一般式(1)に示す化合物を青色発光ドーパントとして、他の適当な有機蛍光体をホストとして、これらを混合して用いてもよい。また、有機発光層を、種類の異なる有機蛍光体からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0061】この有機発光層は、単層構造においても、積層構造においても、100 nm以下であることが好ましく、5~50 nmであることがより好ましい。また、この有機発光層に、米国ラムダフィズィック社やイーストマンコダック社から市販されているクマリン系、キナクリドン系、ペリレン系、及びピラン系の有機蛍光体をゲスト発光体としてドーピングしてもよい。

【0062】このように、種類の異なる有機蛍光体を用いることにより、発光波長の変換、発光波長領域の拡大、及び発光効率の向上を図ることができる。なお、種類の異なる有機蛍光体を用いる場合、少なくとも1種の有機蛍光体が可視光領域で蛍光を発するものであれば、他の有機蛍光体は、赤外域または紫外域で蛍光を発するものでもよい。

【0063】この有機発光層は、上述の有機蛍光体を、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダ中に分散させてスピンドルコートすること等の方法でコーティングすることにより形成される。

【0064】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層上に陰極として設けられる電極は、低仕事関数の材料で構成されることが好ましい。この低仕事関数の材料としては、Mg及びAl等の単体の金属、及び、Li、Mg、Ca、Ar、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、及びYb等の金属を1種以上含有する合金等を挙げることができる。

【0065】これらの低仕事関数の材料を陰極に用いると、電子注入が効果的に行なわれ、特に、上記合金を用いた場合は、低仕事関数と安定性とを両立させることができる。

【0066】また、陰極の厚さに特に制限はないが、陰極を5~20 nmの厚さに形成すると、十分な可視光の透過率が得られ、陰極側を表示面とすることができます。

上述の陰極は、用いる材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、及びイオンプレーティング法等を用いたり、合金ターゲット等を用いてスパッタリング法等により形成することができる。

【0067】この陰極を多成分合金で構成する場合は、抵抗加熱法により 10^{-5} Torrオーダー以下の真空中で、成分ごとに別々の蒸着源から、水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着法により形成するか、或いは、合金材料を少量ずつフラッシュ蒸着することにより形成することができる。

【0068】有機薄膜EL素子を、単純マトリクス駆動ディスプレイとし、陰極をストライプ状に形成する必要がある場合には、スリット状に穴の開いたマスクを基板に密着させて蒸着するか、陰極形成部全面に蒸着した後、レーザーアブレーション法や、イオンビームエッチング法や、リアクティブエッティング法、隔壁法等により、陰極金属のバーニングを行うことにより、形成することができる。

【0069】本発明の有機薄膜EL素子において、有機発光層と陰極との間に、電子注入輸送層が設けられていることが好ましい。電子注入輸送層に用いられる材料は、電子移動度が大きく、LUMOの状態密度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機蛍光体のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベル(仕事関数)の間にあり、イオン化エネルギーが有機蛍光体より大きく、成膜性がよいことが好ましい。

【0070】このように、電子注入輸送層を設けると、有機発光層への電子注入効率を高め、正孔が陰極へ到達するのを抑制することができる。電子注入輸送層に用いられる材料としては、BPBD及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等を用いることができる。

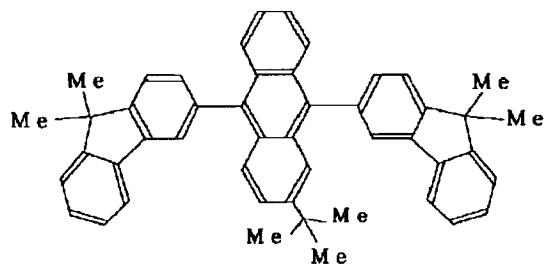
【0071】また、浜田らが開示しているオキサジアゾール誘導体(日本化学会誌、1540頁、1991年)やビス(1-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム錯体(以下BEBq₂という)、及び特開平7-90260号公報で開示されているトリアゾール化合物等を用いることができる。

【0072】さらに、Marko Strukeljらがサイエンス誌第267巻1969頁(1995年)で開示している、ポリ(p-フェニレンビニレン)発光層上に設けられた1, 2-ビス(3-ヒドロキシ)フェニル-4-(3-トリフルオロメチルフェニル)トリアゾールとデカフルオロビフェニルとの脱フッ化水素縮合ポリマー等の化合物や、炭化シリコン、アモルファスシリコン等の無機半導体や光導電性材料等を用いることができる。上記一般式(1)に示す化合物を有機発光層に用いた場合、電子注入輸送層を、下記化学式(13)に示す化合物で構成することができる。

【0073】

【化8】

化学式(18)



【0074】上記化学式(13)に示す化合物を用いると、LUMOのエネルギーレベルが一般式(1)で表す化合物のLUMOのエネルギーレベルと陰極の仕事関数の間のレベルとなるため、電子注入効率が向上し、高輝度が得られる。

【0075】また、有機発光層を、ホスト蛍光体中にゲスト蛍光体をドーピングした構成とする場合、ホスト蛍光体を電子注入輸送材料として用いることも可能である。有機薄膜EL素子を、陰極側から表示が行われる構成とする場合、この電子注入輸送層は、少なくとも有機蛍光体の蛍光波長領域において、実質的に透明である必要がある。

【0076】電子注入輸送層は、真空蒸着法、CVD法、スピンドルコート法等の塗布法、及び累積膜法等の方法により形成され、 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ の厚さに、単層、または多層構造として形成されることが好ましい。

【0077】以上、基板側から順に、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、必要に応じて電子注入輸送層、及び陰極を積層した構造について示したが、本発明の有機薄膜EL素子は、基板側から順に、陰極、電子注入輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、及び陽極を積層した構造であってもよい。

【0078】本発明の有機薄膜EL素子は、有機層や電極の酸化を防止するために、有機層及び電極上に、封止層が形成されていてもよい。この封止層に用いられる材料は、ガスバリア性及び水蒸気バリア性の高い材料であれば特に制限はないが、 SiO_2 、 SiO 、 GeO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、及び SnO 等の酸化物（これら酸化物の組成は、化学量論比からずれていることもある）、 MgF_2 、 LiF 、 BaF_2 、 AlF_3 、及び FeF_2 等のフッ化物、 ZnS 、 GeS 、及び SnS 等の硫化物等の無機化合物を挙げることができる。

【0079】封止層は、これら材料を、蒸着法、反応性蒸着法、CVD法、スペッタリング法、及びイオンプレーティング法等の方法により、単体または複合化して、或いは、積層して成膜することにより、形成される。

【0080】陰極の酸化防止のために、封止層中または封止層表面に、 Li 等のアルカリ金属、 Ca 及び Mg 等

のアルカリ土類金属、及び Eu 等の希土類金属等の単体及び合金の層を設けることができる。また、上述の無機化合物とこれら金属との混合層を設けてもよい。

【0081】さらに、このEL素子中への水蒸気の進入を防止するため、ハーメチックシール等により素子を真空中で密封するか、ガラス板等の封止板を素子の有機発光層が形成された面に配置し、ガラス板と素子との間隙を、市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂、及び低融点ガラス等の接着材料で封止することが好ましい。

【0082】封止板としては、上述のガラス板の他に、金属板及びプラスチック板等を用いることができる。また、接着材料中に、シリカゲルやゼオライト等の乾燥剤を混合することができ、封止層表面や、封止板の有機発光層側の面に、シリカゲル、ゼオライト、及びカルシア等の乾燥剤や、アルカリ土類金属、アルカリ金属、及び希土類等からなるゲッター剤の層を形成してもよい。

【0083】以上のように構成される本発明の有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層側を正として直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合でも正孔注入輸送層側に正の電圧が印加されている間は発光する。

【0084】また、本発明の有機薄膜EL素子を、基板上に2次元的に配列することにより、文字や画像を表示することが可能な薄型ディスプレイを形成することができる。

【0085】さらに、赤、青、緑の3色の発光素子を2次元的に配列するか、或いは、白色発光素子とカラーフィルタとを用いることにより、カラーディスプレイ化が可能となる。また、上記一般式(1)に示す化合物を有機発光層の有機蛍光体として用いた場合は、青から緑、及び青から赤に変換する、蛍光変換フィルタを配列することにより、カラーディスプレイ化が可能となる。

【0086】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1) 上記化学式(7)に示す化合物を、以下のようにして合成した。

【0087】まず、0.1モルの2-リチオ-6-メトキシナフタレンを100mlのジエチルエーテルに溶解した。この溶液に、0.027モルの2-t-ブチルアントラキノンを50mlのエーテルに溶解した溶液を滴下し、室温で2時間反応させた。この反応液を、カラムクロマトグラフィーで精製し、ジオール体を得た(収率57%)。

【0088】次に、この0.013モルのジオール体を、70mlの酢酸水に溶解させ、これに、0.035モルのKI及び0.016モルのホスフィン酸ナトリウム1水和物を加えて、30分加熱還流した。これに多量の水を投入し、沈殿を汎過・採取した。この沈殿を、ト

ルエン／ヘキサンで再結晶化することにより、上記化学式(7)に示す化合物を得た(収率71%)。

【0089】なお、この化合物のプロトンNMRスペクトルを図4に示す。この化合物について、理研計器(株)製の表面分析装置AC-1による測定を行ったところ、イオン化エネルギーが5.7eVであり、また、吸収端波長から求めたエネルギーギャップは、2.9eVであった。

【0090】以上のようにして合成した上記化学式(7)に示す化合物を正孔注入輸送層に用いて、以下に示すようにして有機薄膜EL素子を作製した。まず、透明絶縁性の基板として厚さ1.1mmの青板ガラスを用い、このガラス板上に、スパッタリング法により厚さ120nmのITO膜を陽極として形成した。このITO

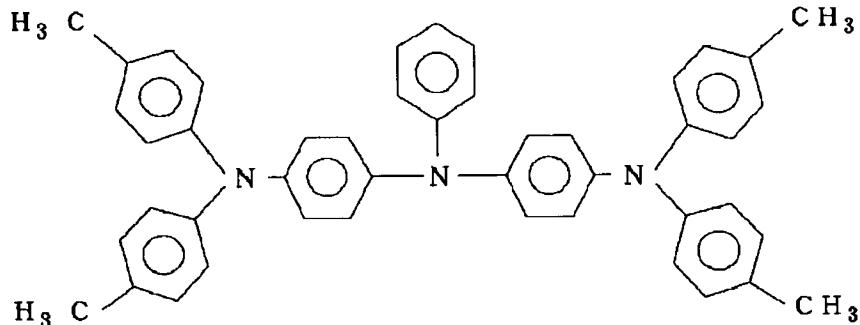
膜が形成されたガラス板に、水洗及びプラズマ洗浄を施した後、真空蒸着法により、ITO膜上に、アルドリッヂ製のCuPcからなる厚さ10nmの第1正孔注入輸送層を成膜した。

【0091】次に、この第1正孔注入輸送層上に、下記化学式(14)に示す正孔注入輸送材料を用いて、真空蒸着法により厚さ10nmで第2正孔注入輸送層を成膜し、この第2正孔注入輸送層上に、上述のようにして合成した上記化学式(7)に示す化合物を用いて、真空蒸着法により厚さ30nmで第3正孔注入輸送層を成膜した。

【0092】

【化9】

化学式(14)



【0093】この第3正孔注入輸送層上に、蒸着法により、A1qからなる膜を50nmの厚さで成膜して有機発光層を形成した。この有機発光層上に、MgとAgとを蒸着速度比10:1で20nmの厚さで蒸着し、さらにAlを200nmの厚さで蒸着して、陰極を形成した。

【0094】さらに、陰極上に、封止層としてGeOを1.4μmの厚さで蒸着し、この封止層上にガラス板を配置して、封止層とガラス板との間隙を光硬化性樹脂で充填・接着することにより、有機薄膜EL素子を作製した。

【0095】以上のようにして作製した有機薄膜EL素子について、直流電圧を印加して発光させたところ、3Vの直流電圧印加時には黄緑色の安定発光が得られ、15Vの直流電圧印加時には、10000cd/m²の輝度が得られ、この時の電流密度は700mA/cm²であった。

【0096】この素子の作製時に、素子に熱が印加されたが、作製された素子に電気的短絡等の不具合は生じなかつた。また、この素子に、25°Cの温度条件下で、20mA/cm²の直流電流を1000時間連続的に印加して、素子特性の変化を調べたが、電気的短絡に基づく特性の劣化は生じなかつた。

【0097】(実施例2) 上記化学式(7)に示す化合物を有機発光層に用いて、以下に示すようにして有機薄

膜EL素子を作製した。

【0098】まず、透明絶縁性の基板として厚さ1.1mmの青板ガラスを用い、このガラス板上に、スパッタリング法により厚さ120nmのITO膜を陽極として形成した。このITO膜が形成されたガラス板に、水洗及びプラズマ洗浄を施した後、真空蒸着法により、ITO膜上に、アルドリッヂ製のCuPcからなる厚さ10nmの第1正孔注入輸送層を成膜した。

【0099】次に、この第1正孔注入輸送層上に、N,N',N'-テトラ-m-トリル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを用いて、真空蒸着法により厚さ35nmで第2正孔注入輸送層を成膜し、この第2正孔注入輸送層上に、上記化学式(1)に示す化合物を用いて、真空蒸着法により厚さ5nmで第3正孔注入輸送層を成膜した。

【0100】この第3正孔注入輸送層上に、蒸着法により、上記化学式(7)に示す化合物からなる膜を50nmの厚さで成膜して有機発光層を形成した。この有機発光層上に、AlとLiとを蒸着速度比4:1で50nmの厚さで蒸着し、さらにAlを200nmの厚さで蒸着して、陰極を形成した。

【0101】さらに、陰極上に、封止層としてGeOを1.4μmの厚さで蒸着し、この封止層上にガラス板を配置して、封止層とガラス板との間隙を光硬化性樹脂で充填・接着することにより、有機薄膜EL素子を作製し

た。

【0102】以上のようにして作製した有機薄膜EL素子について、直流電圧を印加して発光させたところ、4Vの直流電圧印加時にはピーク波長が460nmの青色の安定発光が得られ、12Vの直流電圧印加時には、1650cd/m²の輝度が得られ、この時の電流密度は165mA/cm²であった。

【0103】この素子の作製時に、素子に熱が印加されたが、作製された素子に電気的短絡等の不具合は生じなかった。また、この素子についても、25°Cの温度条件下で、20mA/cm²の直流電流を100時間連続的に印加して、素子特性の変化を調べたが、電気的短絡に基づく特性の劣化は生じなかった。

【0104】(実施例3) A1qからなる有機発光層の厚さを25nmとし、有機発光層と陰極との間に、真空蒸着法により、BeB₂q₂からなる膜を25nmの厚さで成膜して電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機薄膜EL素子を作製した。

【0105】以上のようにして作製した有機薄膜EL素子について、直流電圧を印加して発光させたところ、3Vの直流電圧印加時には黄緑色の安定発光が得られ、15Vの直流電圧印加時には、14440cd/m²の輝度が得られ、この時の電流密度は779mA/cm²であった。

【0106】この素子の作製時に、素子に熱が印加されたが、作製された素子に電気的短絡等の不具合は生じなかった。また、この素子に、25°Cの温度条件下で、20mA/cm²の直流電流を1000時間連続的に印加して、素子特性の変化を調べたが、電気的短絡に基づく特性の劣化は生じなかった。

【0107】(実施例4) 上記化学式(7)に示す化合物の代わりに、上記化学式(8)～(11)に示す化合物を有機発光層の材料として用いたこと以外は実施例2と同様にして、それぞれ有機薄膜EL素子を作製した。

【0108】それぞれの有機薄膜EL素子について、12Vの直流電圧印加したところ、全ての素子で、1000cd/m²以上の輝度の安定した青色発光が得られた。これら素子の作製時に、素子に熱が印加されたが、作製された素子に電気的短絡等の不具合は生じなかった。また、これら素子についても、25°Cの温度条件下で、20mA/cm²の直流電流を100時間連続的に印加して、素子特性の変化を調べたが、電気的短絡に基づく特性の劣化は生じなかった。

【0109】(比較例) 有機発光層を構成する材料とし

て、1, 1, 4, 4, -テトラフェニル-1, 3-ブタジエンを用いたこと以外は実施例2と同様にして有機薄膜EL素子を作製した。

【0110】しかしながら、この素子の作製時に印加された熱により、作製された素子に電気的短絡等の不具合が生じた。この有機薄膜EL素子についても、12Vの直流電圧を印加したところ、1000cd/m²程度の非常に低い輝度の青色発光が得られた。

【0111】また、この素子について、25°Cの温度条件下で、20mA/cm²の直流電流を1時間連続的に印加して、素子特性の変化を調べた。その結果、電気的短絡がさらに増加し、発光輝度の大幅な低下が確認された。

【0112】

【発明の効果】以上示したように、本発明によると、融点及びT_gが高く、透明で平滑なアモルファス膜の形成が容易な上記一般式(1)に示す化合物が、正孔注入輸送層或いは有機発光層中に含有されるため、有機層の溶融・結晶化が防止され、耐熱性が高く、電気的短絡の生じにくい有機薄膜EL素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機薄膜EL素子の一断面図。

【図2】本発明の他の実施形態に係る有機薄膜EL素子の一断面図。

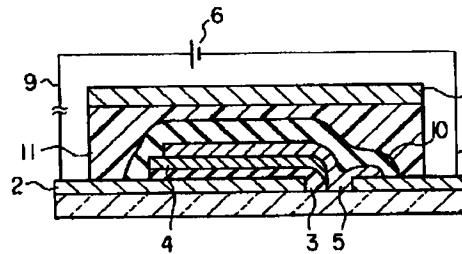
【図3】本発明のさらに他の実施形態に係る有機薄膜EL素子の一断面図。

【図4】本発明の一実施例に係る有機薄膜EL素子で用いられる化合物のプロトンNMRスペクトルを示す図。

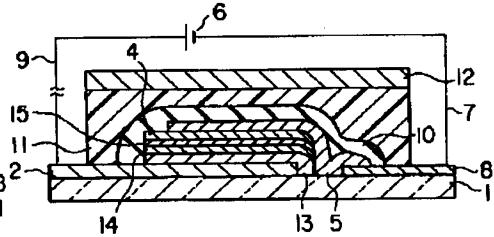
【符号の説明】

- 1…基板
- 2、5…電極
- 3…正孔注入輸送層
- 4…有機発光層
- 6…電源
- 7、9…配線
- 8…導電部
- 10…封止層
- 11…接着性材料
- 12…封止板
- 13…第1の正孔注入輸送層
- 14…第2の正孔注入輸送層
- 15…第3の正孔注入輸送層
- 16…電子注入輸送層

【図1】



【図2】



【図4】

【図3】

